Lane Medical Library

Beitrag zum forensisch-chemischen Nachweis des ydrochinon und Arbutin im Thierkörper.

1886

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Grades

eines

Doctors der Medicin

verfasst und mit Bewilligung

Einer Hochverordneten Medicinischen Facultät der Kaiserlichen Universität

zu Dorpat

zur öffentlichen Vertheidigung bestimmt

von

Hugo Laurentz,

Rigenser.

Ordentliche Opponenten:

Prof. Dr. R. Kobert. — Prof. Dr. B. Körber. — Prof. Dr. G. Dragendorff.

Dorpat.

Schnakenburg's Buchdruckerei.

1886.

Gedruckt mit Genehmigung der medicinischen Facultät.
Referent Professor Dr. G. Dragendorff.
Dorpat, den 12. Mai 1886.
No. 172.
Decan: **Raehlmann.**

MEINEN ELTERN

IN LIEBE UND DANKBARKEIT

GEWIDMET.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA40154018_0175

Beim Verlassen hiesiger Hochschule sage ich allen meinen verehrten Lehrern meinen aufrichtigen Dank. Besonders gebührt derselbe Herrn Prof. Dr. G. Dragendorff, dem ich vorliegendes Thema verdanke und der mich bei Bearbeitung desselben in überaus liebenswürdiger Weise unterstützt hat.

Beide von mir in Bezug auf ihr Verhalten im ebenden Organismus und ihre Ausscheidung aus demelben untersuchten Arzneimittel beanspruchen vom orensischen Gesichtspunkte aus nur ein sehr geringes nteresse, in sofern, als wohl schwerlich eine Intoxiation durch einen der beiden Stoffe vorkommen dürfte. Dieses ist bedingt durch die noch sehr seltene Anwendung, sowohl des Hydrochinon, als auch des Arbutin, sowie durch die Grösse der Menge, welche im menschlichen Körper erst eine Vergiftung hervorzurufen im Stande ist.

Immerhin jedoch ist die Möglichkeit einer Intoxication nicht völlig ausgeschlossen, zumal bei eventuell häufigerer Benutzung der beiden Mittel in der Medicin.

Ferner könnten neben anderen, für einen bestimmten Körper typischen Reaktionen auch die des Hydrochinon oder Arbutin sich einmal zeigen, wenn

diese Stoffe zu therapeutischen Zwecken vorher be
nutzt worden sind und sich aus anderen Gründen ein
gerichtlich-chemische Untersuchung als nothwendig er
weisen sollte. Dann ist doch der genaue Nachwei
derselben für den Gerichtsarzt von Wichtigkeit, un
Irrthümer auszuschliessen.

A. Hydrochinon.

Aus dem 1838 von Woskressensky entdeckten Chinon stellte Wöhler [1]) 1844 durch Wasserstoffzufuhr das farblose Hydrochinon dar. Er giebt an, dass dasselbe das Hauptprodukt der trockenen Destillation der Chinasäure sei und findet durch seine Untersuchungen folgende Eigenschaften des neuen Körpers: Wenn man Hydrochinon plötzlich stark erhitzt, so zersetze es sich in Chinon und grünes Hydrochinon. Das letztere erhielt er auch aus dem farblosen durch Wasserstoffentziehung, am besten jedoch bei Zusatz von Eisenchlorid, als grüne, metallglänzende Prismen. Chlorgas, salpetersaures Silber und andere Oxydationsmittel lassen bei ihrer Einwirkung auf farbloses Hydrochinon dieselbe Umwandlung beobachten. Kommt endlich farbloses Hydrochinon und Chinon in Lösung zusammen, so entsteht sogleich das grüne Hydrochinon, das sich in Ammoniak

1) Wöhler: Untersuchungen über das Chinon. — Liebigs Annalen der Chemie und Pharmacie. Jg. 1844.

mit tief grüner Farbe, die sogleich an der Luft braun wird, löst.

Umgekehrt verwandelte er das grüne in farbloses Hydrochinon durch schweflige Säure.

Als ferner Kawalier im Jahre 1852 aus den Blättern der Arctostaphylos uva ursi das Arbutin herstellte, beobachtete er bei der Behandlung desselben mit Emulsin eine Spaltung in Traubenzucker und einen Körper, den er Arctuvin nannte.

Strecker[2]), der die beiden Substanzen genauer untersuchte, fand, dass das von Kawalier aus dem Arbutin durch Einwirkung von Emulsin entstandene Arctuvin, welches er ausserdem noch beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure erhalten konnte, nichts weiter sei als Hydrochinon und dass es in jeder Beziehung mit dem bereits früher von Wöhler beschriebenen identisch sei.

Das Hydrochinon ist seitdem recht oft in Bezug auf sein Verhalten als chemischer Körper, noch mehr als Arzneistoff und auf seinen Gebrauch in pathologischen Zuständen untersucht worden.

Während letztere Untersuchungen als nicht in den Rahmen dieser Arbeit hineinpassend von mir nicht angeführt werden sollen, will ich erstere in kurzer Uebersicht hier wiedergeben, wobei ich mit Bedauern bemerken muss, dass über die Art und Weise der Ausscheidung und das Verhalten des Hydrochinon im

2) A. Strecker: Ueber das Arbutin und seine Umwandlungen. — Liebigs Annalen Jg. 1858.

Körper mir keine Originalarbeit zu Gebote stand, sondern ich mich auf Berichte in den verschiedenen medicinischen Sammelwerken beschränken musste.

Folgendes ist das Hauptsächlichste, dem auch ich mich, so weit ich das chemische Verhalten und die sonstigen Eigenschaften des Hydrochinon geprüft habe, anschliessen kann: Der von mir untersuchte Körper gehört zur Gruppe der aromatischen Verbindungen und ist ein Paradioxybenzol mit der chemischen Formel $C_6H_6O_2$. Ausser den von den ersten Untersuchern angeführten Herstellungsweisen finde ich noch mehrere andere genannt, wie z. B. die Oxydation der Chinasäure mit Bleisuperoxyd, ferner vorsichtiges Erhitzen von Anilin (1 Thl.) mit chromsaurem Kali ($2^1/_2$ Thle.) und Schwefelsäure (8 Thle. Säure auf 30 Thle. Wasser), wobei als Zwischenprodukt Anilinschwarz entsteht. Zugleich bildet sich hierbei Chinon, welches durch schweflige Säure zu Hydrochinon reducirt wird. Beim Umkrystallisiren aus Wasser erhält man nun reines Hydrochinon.

Dasselbe ist dimorph; die stabile Form krystallisirt mit wässriger Lösung in langen, hexagonalen Prismen, die labile wird beim Sublimiren erhalten und bildet monokline Blättchen. Der Schmelzpunkt wird verschieden angegeben und liegt zwischen 169—172°C., das spec. Gewicht ist 1,326. In Wasser, Alkohol und Aether sind die Krystalle leicht löslich. Durch Oxydationsmittel wird das farblose Hydrochinon leicht in

Chinon übergeführt, wobei sich das grüne Hydrochinon (Chinhydron) als Zwischenprodukt bildet.

In 1procentiger Lösung verhindert Hydrochinon nach den Untersuchungen von Brieger[3]) die Eiweissfäulniss und hemmt die Alkoholgährung.

Baumann und Preusse[4]) erwiesen, dass bei der Einführung von Phenol in den Körper im Harne Hydrochinon nachzuweisen sei. Um zu erfahren, ob das Auftreten desselben mit der Farbe des Carbolharns in Zusammenhang stehe, gaben sie einem Hunde reines Hydrochinon mit dem Futter und erzielten dadurch einen Harn, welcher in exquisiter Weise die grünlich braune Färbung des Carbolharns darbot und bei der Analyse Hydrochinonschwefelsäure lieferte. Da die Salze dieser Säure aber farblos sind, so kann die dunkle Farbe des Harns nicht darin ihren Grund haben. Diese Färbung beruht vielmehr, wie sich zeigen liess, auf weiterer Oxydation, welche ein Theil des Hydrochinon im Thierkörper erfahren hatte und durch welche mehrere braune Produkte gebildet worden waren.

Beim Stehenlassen wird der bisher grünbraune Harn von der Oberfläche her allmählig schwarzbraun und beruht diese Verfärbung auf Spaltung der Hydro-

---

3) L. Brieger: Das physiol. Verhalten des Resorcin, Hydrochinon etc. im Thierkörper. — Du Bois-Reymonds Archiv 1879 Suppl. Bd. S. 61.

4) Schmidt's Jahrbücher der gesammten Medicin. Jg. 1882, S. 238.

chinonschwefelsäure und Oxydation des freigewordenen Hydrochinon.

Fügt man zu frischem Harn eine kleine Menge Hydrochinon, so beginnt nach einiger Zeit auch diese dunkle Färbung von der Oberfläche her sich einzustellen.

Schliesslich erwähne ich noch die Versuche von Weyl und Anrep[5]) betreffend die Einwirkung der Dioxybenzole auf Blut. Es ergab sich, dass schon geringe Mengen Hydrochinon, nachdem 15 Minuten bei 30° digerirt worden war, das Oxyhämoglobin des normalen Blutes schnell in Methämoglobin überführen, wobei das Blut gelblich wird, während beim Kohlenoxydblut in keiner Weise eine Veränderung eintritt.

5). Weyl und Anrep: Archiv für Anatomie und Physiologie 1880, S. 227.

I. Die Reaktionen des Hydrochinon.

Ich stellte mir alkoholische Lösungen von je 1 milligr., $^1/_{10}$ und $^1/_{50}$ milligr. Hydrochinon her und prüfte die Reaktionen nach dem Verdunsten des Alkohols an den krystallinischen Rückständen auf den Uhrschälchen.

Wie aus Folgendem ersichtlich, beruht ein nicht geringer Theil der Reaktionen und zwar gerade derjenige, dessen ich mich bei meinen Versuchen am eigenen oder Thierkörper vorzüglich bediente, auf der Umwandlung des farblosen Hydrochinon in grünes oder aber in Chinon, welches letztere an seinem äusserst charakteristischen, stechenden, entfernt jodähnlichen Geruch erkennbar ist.

Die den Farbenreaktionen beigefügten Zahlen sind sämmtlich der internationalen Farbenscala von Radde entnommen.

1) Fröhdes Reagens (empfindlichste Reaktion) giebt eine noch bei $^1/_{50}$ milligr. überaus deutliche Violettfärbung 24^e, die sehr bald nachdunkelt 24^b, um allmählig vom Rande aus grün 9^l zu werden.

2) Bromdämpfe. Feuchte ich die krystallinischen Hydrochinonrückstände vorsichtig mit Wasser an und setzte das Uhrschälchen unter die Bromglocke, so tritt sehr rasch eine graue Färbung ein. Unter dem Mikroscop zeigt sich diese graue Farbe als bedingt durch Bildung grünen Hydrochinons, welches in schönen schwärzlichen, strahlen- und büschelförmig angeordneten Krystallnadeln mit grünem Schiller wahrnehmbar ist, die bei Zusatz eines Tropfens Ammoniak intensiv grün 16^{h} werden, um jedoch fast sogleich die braune Farbe 3^{f} anzunehmen. Die Reaktion ist noch bei $^{1}/_{50}$ milligr. deutlich.

3) Chlorwasser oder seine Dämpfe bewirken genau das unter Nr. 2 eben Beschriebene, nur ist die Färbung auf Ammoniakzusatz weniger schön. Auch hier lässt sich der Vorgang noch bei $^{1}/_{50}$ milligr. beobachten.

4) Brombromkalium (verdünnte Lösung) giebt noch bei $^{1}/_{50}$ milligr. Krystalle von grünem Hydrochinon und auf Zusatz eines Tropfens Ammoniak eine grüne Farbe, die sich bald bräunt. Die Reaktion ist somit ganz analog der unter Nr. 2 und 3 genannten.

5) Jodjodkalium in ebenfalls verdünnter Lösung zeigt dasselbe Verhalten wie das eben angeführte Reagens Nr. 4 resp. Nr. 2 und 3.

6) Chlorkalkwasser lässt augenblicklich schön dunke grüne Hydrochinonkrystalle 16^h entstehen, die sic bald braun färben, um allmählig mit überschüss gem Chlorkalkwasser eine farblose Lösung da zustellen. $^1/_{50}$ milligr. zeigt noch die Reaktion

7) Salpetersaures Silberoxyd. Löse ich das Hydrc chinon unter Erwärmen in Wasser auf und setz $AgNO_3$ in Lösung hinzu, so entsteht alsbal eine durch weiteres Erwärmen noch rascher au tretende Fällung von schwarzer Farbe und cha rakteristischem Chinongeruch. Das Reagens wirk noch bei $^1/_{50}$ milligr.

8) Eisenchloridlösung auf die Verdunstungsrückständ in trockenem Zustande oder in unter Erwärme hergestellter Lösung einwirkend, führt bei seh geringem Zusatz eine Umwandlung in grüne Hydrochinon, bei grösserem eine in Chinon herbei Auch bei $^1/_{50}$ milligr. deutlich.

9) Concentrirte Schwefelsäure löst das Hydrochinon farblos auf. Setze ich nun Salpetersäure hinzu so zeigt sich die grüne Farbe 15^s auf einen Augenblick, um bald einer braunen Platz zu machen. Die Reaktion ist bei $^1/_{10}$ milligr. angedeutet, während sie bei $^1/_{50}$ versagt.

10) Concentrirte Schwefelsäure mit Zusatz von seh wenig Eisenchloridlösung giebt bei stärkerem Erhitzen auf dem Uhrschälchen eine schön oliven-

grüne Farbe 10^{l}, die sich noch bei $^1/_{50}$ milligr. wahrnehmen lässt.

11) Vanadinschwefelsäure I (1 Thl. Ammonvanadinat auf 100 Thle. Schwefelsäuremonohydrat) zeigt auf Zusatz langsames Eintreten von anfangs röthlichen 25^{e}, dann bräunlich und zuletzt grünlich werdenden Streifen. Bei $^1/_{50}$ milligr. deutlich.

12) Vanadinschwefelsäure II (1 Thl. Ammonvanadinat auf 200 Thle. Schwefelsäurebihydrat) lässt allmählig entstehende blaue 21^{g} in violett 23^{b} übergehende Streifen erkennen. Kleinere Mengen als $^1/_{10}$ milligr. zeigen die Reaction nicht mehr.

13) Phtalschwefelsäure (1,5 Phtalsäure in 10 Cubikcentimetern reiner Schwefelsäure gelöst). Bei vorsichtigem Erwärmen des Hydrochinon mit diesem Reagens erscheint eine schöne rosa Färbung 27^{l} — ^{m}, die jedoch bei $^1/_{10}$ milligr. nur für einen Moment angedeutet ist und bei $^1/_{50}$ nicht mehr eintritt.

In der Kälte beobachtet man eine schwache Gelbfärbung innerhalb einer Stunde.

Sowohl zu den Reaktionen als auch zu meinen sonstigen Versuchen benutzte ich Hydrochinon aus der Apotheke des Herrn Th. Köhler in Dorpat.

II. Forensisch-chemischer Nachweis des Hydrochinon.

Um einen sicheren Nachweis des Hydrochinon in den Organen und Excreten liefern zu können, bediente ich mich der von Prof. Dr. G. Dragendorff[6]) angegebenen Ausschüttelungsmethode.

Den Ausschüttelungen mit der das Hydrochinon isolirenden Flüssigkeit ging stets ein Ansäuern des zu untersuchenden Objects bis zu deutlicher saurer Reaktion, sowie das Schütteln mit Petroläther voraus. Letzteres hatte den Zweck die etwa vorhandenen Fette, Farbstoffe etc. möglichst zu entfernen, damit sie die Deutlichkeit der Reaktionen nicht beeinträchtigen.

Die Ausschüttelungsflüssigkeit verdunstete ich darauf auf Uhrschälchen und es liess sich der Rückstand dann bequem auf den Gehalt an Hydrochinon prüfen.

Ehe ich es unternahm das Hydrochinon nach der Eingabe resp. Einnahme desselben in den Organen

---

6) G. Dragendorff: Ermittelung von Giften. St. Petersburg 1876.

oder dem Harne und den faeces nachzuweisen, verleibte ich es künstlich thierischen Flüssigkeiten und Mischungen ein und zwar benutzte ich dazu Harn, Blut und Speisebrei.

a. Nachweis im Harn.

Von 4 Portionen zu je 100 Cubikcentimetern frischen, eiweissfreien, filtrirten Harns erhält die erste 0,01, die zweite 0,005, die dritte 0,001 Hydrochinon in alkoholischer Lösung, während die vierte Portion ohne Zusatz bleibt. Diese Harnmengen werden nun mit je 20 Tropfen verdünnter Schwefelsäure (1 H_2SO_4 auf 7 Wasser) angesäuert, und zuerst mit Petroläther, dann mit Benzin, endlich nach Abscheidung derselben vom Benzin nochmals mit Chloroform geschüttelt, von welchen Flüssigkeiten ich stets 25 Cubikcentimeter auf 100 Cubikcentimeter Prüfungsobjekt nahm.

Es zeigte sich, dass die zugesetzten Hydrochinonmengen wohl zu geringe waren, um in der zweiten und besonders dritten Portion deutliche Reaktionen zu ergeben, weshalb der Versuch in der Weise wiederholt wurde, dass ich nunmehr die Hydrochinonzusätze in den neuen Harnportionen auf 0,05 bezw. 0,025 und 0,01 erhöhte, abermals schüttelte, die Ausschüttelungsflüssigkeiten auf Uhrschälchen verdunstete und hier die Rückstände prüfte.

A. Petrolätherausschüttelungsrückstände.
Keine Reaktionen.

Ich ersah hieraus, dass der Petroläther nicht im Stande war das Hydrochinon zu isoliren und unterliess daher in der Zukunft eine Untersuchung der Petrolätherauszüge.

B. Benzinrückstände.

I. Portion: Fröhdes Reagens — deutl. Violettfärbung.
$AgNO_3$ — keine Fällung, aber Chinongeruch.
Fe_2Cl_6 — keine Krystalle, aber Chinongeruch.
Vanadin-H_2SO_4 I — Reaktion.

(*NB.* Ich führe die Reaktion mit Vanadin – H_2SO_4 der Vollständigkeit halber an, muss jedoch bemerken, dass dieselbe in allen Fällen keine besonders charakteristische war und daher hinter den anderen Reaktionen zurücksteht. Die Einwirkung der Bromdämpfe auf das Hydrochinon benutzte ich hier nicht, da mir diese Reaktion zur Zeit noch unbekannt war.)

II. Portion: die gleichen Reaktionen wie I.

III. Portion: Fröhdes Reagens — violett.
Vanadin-H_2SO_4 I — Reaktion.

IV. Portion: Keine Reaktionen.

C. Chloroformrückstände.

I. Portion: Fröhdes Reagens — sehr deutlich violett.
$AgNO_3$ — schwache Fällung und Chinongeruch.
Fe_2Cl_6 — Chinongeruch.
Vanadin-H_2SO_4 I — Reaktion.

II. und III. Portion: wie bei der ersten Menge, nur entsprechend schwächer.

IV. Portion: Keine Reaktionen.

Um zu versuchen, ob die Ansäuerung mit acid. acet. und das Ausschütteln mit Aether resp. Essigäther nicht bessere Resultate ergeben, wurden genannte Manipulationen vorgenommen. Ich setzte je 100 Cubikcentimetern Harn eine alkoholische Lösung von 0,01 Hydrochinon zu und schüttelte mit Aether und Essigäther.

A. Aetherrückstände.

Fröhdes Reagens — sehr deutliche Violettfärbung.
$AgNO_3$ — deutliche Fällung und Chinongeruch.
Fe_2Cl_6 — Chinongeruch.
Chlorwasser und NH_3 — schwache Reaktion.
Vanadin-H_2SO_4 I — deutliche Reaktion.

B. Essigätherrückstände.

Fröhdes Reagens — sehr schöne Violettfärbung.
$AgNO_3$ — schnell Fällung und Chinongeruch.
Fe_2Cl_6 — sowohl Krystalle von grünem Hydrochinon als auch bei stärkerem Zusatz Chinongeruch.
Chlorwasser — deutliche Entstehung von grünem Hydrochinon und mit NH_3 Grünfärbung.
Vanadin-H_2SO_4 I — deutliche Reaktion.

Ich wählte somit für meine ferneren Ausschüttellungen des Hydrochinon nur den Essigäther, da wie ersichtlich, mit seinen Verdunstungsrückständen sich die

bei weitem deutlichsten Charakteristika des Hydrochinon erlangen liessen. —

b. Nachweis im Blut.

Vier Portionen von je 100 Cubikcentimetern frischen Rinderblutes erhalten einen Zusatz von Hydrochinon in alkoholischer Lösung und zwar die erste Portion 0,01, die zweite 0,005, die dritte 0,001 und die vierte blieb auch hier ohne Hydrochinon.

Nach einer Ansäuerung der Blutmengen durch je 25 Tropfen verdünnter Schwefelsäure standen dieselben 12 Stunden bei gewöhnlicher Zimmertemperatur, wurden darauf mit dem dreifachen Volum absoluten Alkohols übergossen und 24 Stunden der Kälte ausgesetzt. Nun filtrirte ich, colirte das auf dem Filter Verbliebene, destillirte den Alkohol auf dem Dampfbade ab und schüttelte mit Essigäther.

Gleich meinem ersten Harnversuche war auch dieser Versuch der zum Theil zu geringen Hydrochinonmengen wegen als misslungen zu betrachten. Ausserdem waren im Essigäther nach dem Schütteln noch andere Substanzen gelöst, welche die gewünschte Deutlichkeit der Reaktionen in empfindlicher Weise behinderten.

Um beiden Uebelständen zu begegnen, wurden bei der Erneuerung des Versuches zu 2 Portionen Blut 0,05 resp. 0,025 Hydrochinon zugesetzt, das schon geschilderte Verfahren wiederholt mit dem Unter-

schiede, dass die gesammte Essigäthermenge jeder Portion mit H_2SO_4 haltigem Wasser gemischt wurde, das Filter passirte und jetzt die so gereinigte Schüttelflüssigkeit auf Uhrschälchen verdunstete.

Die Reaktionen waren deutliche, nämlich:

I. Portion (0,05).

Fröhdes Reagens — schönviolett.

$AgNO_3$ — Fällung und Chinongeruch.

Fe_2Cl_6 — keine Krystalle, doch Chinongeruch.

Chlorwasser und NH_3 — nicht brauchbare Reaktion, nämlich schmutzig grünliche Färbung, die bald braun wurde. Auf alleinige Einwirkung des Chlorwassers zeigten sich keine Krystalle.

II. Portion (0,025).

Dieselben Reaktionen wie bei I, nur in entsprechend geringerer Intensität.

Endlich unternahm ich noch einen dritten Versuch mit 0,01 Hydrochinon. Die Technik war im Einzelnen die bereits oben mitgetheilte, nur säuerte ich diesesmal das Blut mit schwefliger Säure an, da bei der längeren Berührung des Untersuchungsobjektes mit der Luft eventuell auf Kosten des Sauerstoffgehaltes derselben eine Veränderung eintrat, die der Deutlichkeit der Reaktionen im Wege war, was durch die schweflige Säure vermieden werden konnte.

Die Reaktionen waren die vorhin geschilderten.

c. Nachweis im Speisebrei.

Zur Herstellung eines künstlichen Speisebreies wurden je 30 Grm. fein geschnittenen gekochten Fleisches, gekochten Sauerkohls, gekochter Kartoffeln und trockenen Roggenbrodes mit einander unter Zusatz von 500 Cubikcentimetern Wasser verrieben und auf 6 Stunden in die Wärme gestellt. Die Gesammtmenge theilte ich nun in 4 Portionen, setzte der ersten 0,05, der zweiten 0,025, der dritten 0,01 Hydrochinon hinzu und liess die vierte Portion wie früher ohne Hydrochinonzusatz.

Nach nunmehrigem Hinzufügen von 0,025 Grm. Diastase zu jeder Portion wurde der Brei abermals 15 Stunden im Trockenofen digerirt. Nun setzte ich 1 Cubikcentimeter Witte'schen concentrirten Pepsinweins und 0,75 conc. Salzsäure zu jeder Menge und stellte dieselben auf weitere 48 Stunden in die Wärme, worauf jede Portion mit 400 Cubikcentimetern absoluten Alkohols übergossen und nun 24 Stunden in der Kälte stehen gelassen wurde.

Jetzt filtrirte ich, colirte, destillirte den Alkohol auf dem Dampfbade ab und schüttelte mit Essigäther.

Von den Reaktionen waren die mit Fröhde's Reagens in den 3 ersten Portionen deutlich, während Chlorwasser und NH_3 in den Portionen I und II nur eine Braunfärbung bewirkten, die übrigen Reagentien aber ganz versagten. Die vierte Portion gab gar keine Reaktionen.

Der Versuch wurde nun mit einer neuen Portion und 0,01 Hydrochinonzusatz wiederholt in der Weise, dass ich wie beim Blut mit schwefliger Säure ansäuerte, die Ausschüttelungsflüssigkeit mit H_2SO_4 haltigem Wasser reinigte und nach dem Verdunsten des Essigäthers prüfte.

Fröhdes Reagens — sehr schön violett.

Chlorwasser und NH_3 — nur Braunfärbung.

Fe_2Cl_6 — Chinongeruch.

$AgNO_3$ — keine Reaktion.

Vanadin-H_2SO_4 I — deutliche Reaktion.

d. Nachweis des Hydrochinon nach der Einnahme resp. Eingabe desselben.

Versuch I.

Ich nahm 0,1 Hydrochinon, ohne danach besondere Erscheinungen zu bemerken und erhielt nach 6 Stunden 250 Cubikcentimeter eines hellgelben Harns. Eine zweite Portion ebenfalls hellen Harns (120 Cubikcentimeter) liess ich 9 Stunden nach der Einnahme, die dritte Portion von 140 Cubikcentimetern 12 Stunden und endlich nach 24 Stunden die vierte Menge von 530 Cubikcentimetern.

Jede der Mengen wurde nun mit acid. acet. dil. angesäuert und geschüttelt.

I. und II. Portion.

Fröhdes Reagens — schwach violett.

Sonst keine Reaktionen.

III. Portion (12 Stunden) Fröhdes Reagens — spurenweise Reaktion.

IV. Portion (15 Stunden) — keine Reaktionen.

Versuch II.

Ich nahm nochmals dieselbe Menge Hydrochinon ein und prüfte sogleich nach dem Verdunsten des Essigäthers, weil beim vorigen Versuche es schien als ob anfangs wohl, später jedoch nicht mehr die dem eingenommenen Stoffe zugehörigen Reaktionen sich zeigten, somit vielleicht eine Zersetzung eingetreten sei.

Diese Annahme erwies sich nun freilich als irrig und erhielt ich in den auch hier gelassenen vier Portionen Harn dieselben Reaktionen.

Versuch III.

Diesesmal nahm ich 0,15 Hydrochinon und erhielt nach 3 und 9 Stunden zwei Portionen hellgelben Harns von 300 resp. 175 Cubikcentimetern.

Beide Mengen wurden mit acid. sulf. conc. im Verhältniss von 1 Säure auf 100 Untersuchungsobjekt nach vorherigem Zusetzen einiger Tropfen schwefliger Säure $^1/_4$ Stunde hindurch gekocht, wobei der Harn tief dunkelbraun wurde. Nun folgte das Schütteln.

I. Portion: Fröhdes Reagens — schön violett.
$AgNO_3$ — deutliche Fällung und Chinongeruch.
Fe_2Cl_6 — Chinongeruch.
Chlorwasser und NH_3 — nichts.

II. Portion: Hatte dieselben Reaktionen.

Versuch IV.

Nach abermaliger Einnahme von 0,15 Hydrochinon liess ich nach 7 Stunden 175, nach 10 Stunden 400 Cubikcentimeter Harn, den ich in genau derselben Weise wie beim vorigen Versuche behandelte. Nur wurde hier der Rückstand in mit etwas schwefliger Säure versetztem Wasser gelöst und nun nochmals mit Essigäther geschüttelt.

In beiden Portionen entstand eine rothe Substanz, die durch Chlorwasser in kleinen Mengen nicht, durch grosse wohl entfärbt wurde und mit Fröhdes Reagens die bekannte Reaktion gab.

Die Darstellung von grünen Hydrochinonkrystallen, welche bei allen diesen Versuchen als das Wesentliche erstrebt wurde, gelang durch die Reagentien nicht.

Versuch V.

Der nach Einnahme von 0,15 Hydrochinon innerhalb 9 Stunden gelassene Harn wird ganz analog dem vorigen Versuch behandelt. Nebenbei geschieht dasselbe mit 100 Cubikcentimetern fremden, normalen Harns, der einen Hydrochinonzusatz von 0,05 erhalten hatte.

I. Eigener Hydrochinonharn:

Fröhdes Reagens — sehr deutlich violett.

Chlorwasser — keine Krystalle. Mit NH_3 nicht Grün-, sondern Gelbfärbung.

Fe_2Cl_6 — Chinongeruch, keine Krystalle.

$AgNO_3$ — Chinongeruch und schwache Fällung.

Vanadin-H_2SO_4 I — schwache Reaktion.

II. Fremder Harn mit Hydrochinonzusatz:

Fröhdes Reagens — sehr deutlich violett.

Chlorwasser — keine Krystalle, aber mit NH_3 charakteristische Grünfärbung.

Fe_2Cl_6 — Chinongeruch, keine Krystalle.

$AgNO_3$ — nichts.

Vanadin-H_2SO_4 I — schwache Reaktion.

Versuch VI.

Ich nahm eine wässrige Lösung von 0,15 Hydrochinon, kochte die in 9 Stunden gelassenen und vereinigten Harnportionen mit acid. sulf. conc. (1:100), ohne dieses Mal schweflige Säure vorher hinzuzufügen und schüttelte aus.

Fröhdes Reagens — deutlich violett.

Chlorwasser — keine Krystalle. Auf Zusatz von NH_3 Braunfärbung.

Fe_2Cl_6 — deutlicher Chinongeruch.

$AgNO_3$ — nichts.

Vanadin-H_2SO_4 I — schwache Reaktion.

Die Verdunstungsrückstände der übriggebliebenen Uhrschälchen wurden in kochender verd. schweflig. Säure gelöst, vereinigt, nochmals mit Essigäther geschüttelt und verdunstet.

Fröhdes Reagens — schöne Violettfärbung.

Chlorwasser — keine Krystalle, aber deutliche Grünfärbung auf NH_4 Zusatz.

Fe_2Cl_6 Chinongeruch.

Versuch VII.

Wieder 0,15 Hydrochinon genommen, die Hälfte (I) er in 9 Stunden gelassenen Harnmengen mit schwefliger äure versetzt, gekocht und geschüttelt.

Die andere Hälfte (II) erhält dieselbe Menge chwefliger Säure, wird jedoch gleich ohne vorheriges Kochen ausgeschüttelt.

Endlich setzte ich 100 Cubikcentimetern fremden Harns (III) 0,05 Hydrochinon nebst 10 Cubikcentimetern schwefliger Säure zu und kochte diese Portion ebenfalls ¼ Stunde, wobei gleich I der Harn hell blieb.

Diese Portion III wird nun geschüttelt, der Verdunstungsrückstand in Wasser und schwefliger Säure gelöst, sodann nochmals geschüttelt, verdunstet und nun erst geprüft.

I. Fröhdes Reagens — angedeutete Violettfärbung.
Fe_2Cl_6 — schwacher Chinongeruch, sonst keine Reaktionen.

II. Analog den Reaktionen I.

III. Fröhdes Reagens — sehr schöne Violettfärbung.
Chlorwasser — grüne Hydrochinonkrystalle und nach NH_3 Zusatz schöne Grünfärbung.
$AgNO_3$ — Fällung und Chinongeruch.
Fe_2Cl_6 — Chinongeruch.

Versuch VIII.

Die erste Hälfte (100 Cubikcentimeter) des nach Einnahme von 0,15 Hydrochinon gelassenen hellen

Harns wird nach Zusatz von 5 Cubikcentimetern schwefliger Säure und einigen Tropfen acid. sulf. conc. $^1/_4$ Stunde lang gekocht. Bei der anderen Hälfte ist die Behandlung bis auf das Kochen dieselbe.

I. Fröhdes Reagens — Reaktion.
Fe_2Cl_6 — Chinongeruch, sonst nichts.

II. Keine brauchbaren Reaktionen.

Versuch IX.

Der beim Versuch XIV erwähnte Kater liess vor dem Tode 75 Cubikcentimeter eines total schwarzen Harns, von dem ich die erste Hälfte I direkt ausschüttelte nach Ansäuerung mit schwefliger Säure, die zweite Hälfte II nach Hinzufügen von acid. sulf conc. 1:100 und einigen Tropfen schwefliger Säure $^1/_4$ Stunde kochte.

Das Verfahren I hatte den Zweck etwa freies Hydrochinon nachzuweisen, während durch das Kochen mit Schwefelsäure (II) das Hydrochinon der Hydrochinonschwefelsäure freigemacht werden sollte.

I. Keine brauchbaren Reaktionen.

II. Fröhdes Reagens — deutliche Violettfärbung.
Fe_2Cl_6 — Chinongeruch.
$AgNO_3$ — langsam, doch deutlich eintretende Fällung und schwacher Chinongeruch.
Chlorwasser — keine Krystalle. Auf NH_3-Zusatz Braunfärbung.

Die vom Kater gelieferten 25 Grm. faeces unterchte ich gleichfalls auf die Anwesenheit von Hydrochinon Sie wurden zu dem Zwecke mit 100 Cubikcentietern destillirten Wassers übergossen, mit schwefliger ure bis zu saurer Reaktion versetzt, darauf 10 Stunden r Wärme und nach dem Zusatz von 300 Cubikntimetern absoluten Alkohols 24 Stunden der Kälte sgesetzt. Nun filtrirte ich, colirte, destillirte den lkohol auf dem Dampfbade ab, filtrirte nochmals und hüttelte mit Essigäther.

Ich erhielt keine Reaktionen.

Versuch X.

Ein Kaninchen von 1707 Grm. Gewicht erhält urch die Schlundsonde 0,05 Hydrochinon in wässriger ösung, ohne danach die geringsten Erscheinungen u zeigen. Nach 48 Stunden lässt es 40 Cubikcentiieter eines dunkelbraunen Harns, den ich mit Essigther, nach vorhergegangenem Kochen mit 1 : 100 cid. sulf. conc., schüttelte. Darauf wurde der Verlunstungsrückstand in kochender schwefliger Säure elöst und zum zweiten Male ausgeschüttelt.

Fröhdes Reagens — sehr schön violett.

Chlorwasser — keine Krystalle, jedoch mit NH_3 Grünfärbung.

Um vielleicht nun doch bei der Chloreinwirkung Krystalle zu erhalten, wurden die Rückstände nochmals mit kochender schwefliger Säure behandelt und geschüttelt.

Das Resultat war jedoch das gleiche. Ich erhielt ausser den soeben angeführten Reaktionen noch folgende

Bromdämpfe — keine Krystalle, aber mit NH_3 Grünfärbung.

Fe_2Cl_6 — keine Krystalle. Chinongeruch.

$AgNO_3$ — Fällung und Chinongeruch.

Versuch XI.

Dasselbe Kaninchen erhält nun 0,08 Hydrochinon und lässt einen gänzlich schwarzen Harn, den ich mit acid. sulf. conc. im Verhältniss von 1 : 100 $^1/_4$ Stunde hindurch kochte und den Verdunstungsrückstand nach dem Schütteln mit kochender schwefliger Säure behandelte, um sodann nochmals mit Essigäther auszuschütteln.

Fröhdes Reagens — deutlich violett.

Bromdämpfe — keine Krystalle aber mit NH_3 Grünfärbung.

Fe_2Cl_6 — keine Krystalle. Chinongeruch.

$AgNO_3$ — Fällung und Chinongeruch.

Auch den Koth dieses Kaninchens prüfte ich.

Nachdem ich in bei Versuch IX geschilderter Weise verfahren, kochte ich das Untersuchungsobjekt mit 1 : 100 acid. sulf. conc., löste dann den Verdunstungsrückstand nach dem Schütteln in kochender schwefliger Säure und schüttelte abermals.

Es liess sich kein Hydrochinon nachweisen.

Versuch XII.

Dasselbe Kaninchen erhält vermittelst der Schlundsonde 0,1 Hydrochinon. Der in 48 Stunden gelassene, tief dunkle Harn erfährt dieselbe Behandlung wie beim vorigen Versuche.

Fröhdes Reagens — schön violett.

Bromdämpfe — keine Krystalle. Mit NH_3 Grünfärbung.

Fe_2Cl_6 — Chinongeruch.

$AgNO_3$ — Fällung und Chinongeruch.

e. Nachweis des Hydrochinon in den einzelnen Organen vergifteter Thiere.

Versuch XIII.

Ein Kater von 3007 Grm. Körpergewicht erhält 0,2 Hydrochinon durch die Schlundsonde. Nach 10 Minuten treten heftige klonische und tonische Krämpfe ein und nach einer Stunde der Tod.

Die Section zeigte ausser einigen Ekchymosen an der Pleura und dem Pericardium und einer stärkeren Röthung der Magenschleimhaut nichts Auffälliges. Das Blut war dünnflüssig.

Die vorbereitende Behandlung der einzelnen, fein zerschnittenen Organe war die gleiche wie bei den faeces im Versuche IX.

Herz und Blut.

Fröhdes Reagens — deutlich violett.

Fe_2Cl_6 — Chinongeruch.

NB. Hier wie bei den übrigen Organen habe ich der Einfachheit halber nur die Reagentien genannt, die mir ein Resultat gaben.

Magen.

Fröhdes Reagens — schön violett.

Chlorwasser — deutliche Bildung von grünen Hydrochinonkrystallen. Mit NH_3 schöne grüne Farbe.

Fe_2Cl_6 — Chinongeruch.

$AgNO_3$ — Chinongeruch und Fällung.

Vanadin-H_2SO_4 I — Reaktion.

Dünndarm.

Fröhdes Reagens — deutlich violett.

Fe_2Cl_6 — Chinongeruch

Dickdarm.

Fröhdes Reagens — violette Streifen.

Leber.

Fröhdes Reagens — schwache, streifenweise Violettfärbung.

Milz.

Fröhdes Reagens — spurenweise violett.

Niere.

Fröhdes Reagens — Violettfärbung.

Fe_2Cl_6 — Chinongeruch.

Lunge.

Fröhdes Reagens — angedeutete Violettfärbung.

Gehirn.

Fröhdes Reagens — sehr deutlich violett.

Fe_2Cl_6 — Chinongeruch.

Blase.

Fröhdes Reagens — Violettfärbung.

Muskel.

Keine Reaktionen.

Versuch XIV.

Ein Kater von 2315 Grm. Gewicht erhält 0,1 Hydrochinon. Nach einiger Zeit stellten sich zeitweise tonische und klonische Krämpfe ein und der Tod erfolgte nach 8 Stunden; der Sektionsbefund war dem des vorigen Versuchthieres analog.

Vorher hatte der Kater 75 Cubikctm. schwarzen Harns nur 25 Grm. faeces geliefert (cfr. Versuch IX).

Die Organe wurden in bekannter Weise behandelt, nur löste ich die Verdunstungsrückstände der Organausschüttelungen (mit Ausnahme des Magens) in kochender schwefliger Säure und schüttelte nochmals aus.

Magen.

Keine Reaktionen.

Herz und Blut.

Fröhdes Reagens — violett.

Dünndarm.

Fröhdes Reagens — violett.

Fe_2Cl_6 — schwacher Chinongeruch.

Dickdarm.

Keine Reaktionen.

Leber.

Fröhdes Reagens — violette Streifen. Später schön grüne Farbe.

Milz.

Keine Reaktionen.

Niere.

Fröhdes Reagens — spurenweise R.

$AgNO_3$ — schwache Fällung.

Lunge.

Fröhdes Reagens — streifige Violettfärbung.

Gehirn.

Fröhdes Reagens — Violettfärbung deutlich.

$AgNO_3$ — Fällung.

Fe_2Cl_6 — schwacher Chinongeruch.

Blase und Muskel.

Keine Reaktionen.

Resumé.

Die Dragendorff'sche Methode erlaubt eine Isolirung des Hydrochinon aus dem Untersuchungsobjecte.

Nach künstlichem Zusatze kann ich in den Verdunstungsrückständen das Hydrochinon mit den ihm zukommenden Eigenthümlichkeiten — insbesondere ist die Bildung des grünen Hydrochinon resp. des Chinon durch Oxydationsmittel gemeint — nachweisen, während nach dem Durchgang durch den Körper dies nicht sogleich gelingt. Als die beste Methode, auch in letzterem Falle das in Form von Hydrochinonschwefelsäure vorhandene Hydrochinon möglichst rein darzustellen, ergab sich bei meinen Untersuchungen das Kochen mit acid. sulf. conc. im Verhältniss von 1 : 100 und nachfolgendes Lösen der Verdunstungsrückstände in kochender schwefliger verd. Säure.

Die empfindlichste Reaktion, die aber für sich allein nicht immer ausschlaggebend ist, erhielt ich durch Fröhdes Reagens, während wiederum Essigäther als beste Ausschüttelungsflüssigkeit zu empfehlen ist.

Das Hydrochinon wird durch den Koth nicht ausgeschieden und ist in Vergiftungsfällen ziemlich in allen Organen gleichmässig vorhanden, nur giebt sonderbarer Weise das Gehirn verhältnissmässig deutlichere Reaktionen.

Die Ausscheidung des Hydrochinon scheint beim Menschen in ca. 15 Stunden beendet zu sein.

Katzen zeigen sich weit empfindlicher gegen das Gift als Kaninchen.

B. Arbutin.

Wie ich bereits gelegentlich meiner Mittheilungen über die Untersuchungen des Hydrochinon erwähnte, stellte Kawalier[7]) 1852 aus den Blättern der Arctostaphylos uva ursi einen krystallisirten Bitterstoff dar, den er Arbutin nannte und dessen Zusammensetzung er durch die Formel $C_{32}H_{22}O_{19}+2H_2O$ ausdrückte.

Er beobachtete — wie ich auch schon anführte — durch die Behandlung mit Emulsin eine Spaltung des neuentdeckten Körpers in Traubenzucker und einem von ihm Arctuvin genannten Stoff.

Strecker[8]) erhielt dieselbe Spaltung bei Kochen des Arbutin mit verdünnten Säuren und ist das Arctuvin nach ihm nichts anderes als das bereits bekannte Hydrochinon.

Letztgenannter Autor stellte das Arbutin durch Auskochen der Blätter der Arctostaphylos uva ursi,

---

7) Kawalier: Ueber die Blätter von Arctostaphylos uva ursi. Annal. der Chemie und Pharm. Mai 1852.

8) Strecker: Ueber das Arbutin und seine Umwandlungen. Liebigs Annalen. Jahrg. 1858.

Fällen des Filtrats mit basisch essigsaurem Bleioxyd und Eindampfen der durch Schwefelwasserstoff von Blei befreiten Lösung her. Das Arbutin krystallisirte in seidenglänzenden Nadeln heraus.

Von Jablonowski[9]) stammen die ersten Untersuchungen über das Verhalten des Arbutin im Organismus. Er giebt an, dass der nach Einnahme von 18,0 gelassene, grünlich werdende Harn mit Fe_2Cl_6 einen blauen Niederschlag giebt. Hydrochinon konnte er im Harn nicht nachweisen.

Hughes und Schroffs[10]) spätere Untersuchungen führten zu keinen Resultaten.

1877 stellte von Mering[11]) fest, dass im Kaninchenharn nach Arbutineingabe gepaarte Schwefelsäuren auftreten, aus denen man durch Kochen mit Säuren Hydrochinon und Methylhydrochinon gewinnen kann.

L. Lewin[12]) hält den Nutzen der folia uvae ursi und des Arbutin beruhend auf einer Abspaltung des Hydrochinon im Körper, welche in genau derselben Weise vor sich gehen sollte wie ausserhalb des Organismus durch Säuren und Emulsin.

Sowohl bei subcutaner als interner Anwendung tritt im Harn eine Substanz auf, die sich schon nach

9) Dr. Koberts Jahresbericht über Fortschritte der Pharmacotherapie. Jahrg. 1885.

10) Ebendaselbst.

11) Ebendaselbst.

12) Dr. L. Lewin: Untersuchungen über das chemische und pharmacologische Verhalten der folia uvae ursi und des Arbutins im Thierkörper. Virchows Archiv. XCIII p. 517. 1883.

kurzer Zeit oliven- bis bräunlichgrün färbt und als Hydrochinon zu betrachten ist, das als Hydrochinonschwefelsäure ausgeschieden wird. Wird der Harn zersetzt, mit alkalischer Reaktion entleert oder wird er beim Stehen zersetzt und alkalisch, so entsteht eine Spaltung der Hydrochinonschwefelsäure und das frei werdende Hydrochinon wird allmählig zu gefärbten Verbindungen weiter oxydirt. Im Dunkelwerden den Arbutinharn findet sich freies Hydrochinon.

Aus Verfassers Thierexperimenten geht jedoch hervor, dass nicht die ganze Menge des in den Körper eingeführten Arbutin in Hydrochinon und Zucker zerfällt, sondern ein Theil unzersetzt ausgeschieden wird.

Auch Menchen[13]) in Bonn kam zu dem Resultat, dass ein Theil des Arbutin im Organismus in Hydrochinon übergehe.

Ernst Feibes[14]) fand, das der weitaus grösste Theil des Arbutin den Körper als solches verlasse und zwar in relativ kurzer Zeit.

Auch Feibes bezieht die charakteristische Färbung des Harns auf eine Hydrochinonabspaltung.

H. Paschkis[15]) untersuchte das Arbutin hauptsächlich in therapeutischer Beziehung bei Cystitis, nebenbei jedoch auf die Bildung des Hydrochinon aus

13) Centralblatt für klin. Medicin. 27. 1883.

14) E. Feibes: Ueber das Schicksal des Arbutins im menschlichen Organismus. Inaug. Diss. Würzburg. 1884.

15) H. Paschkis: Ueber die Wirkung des Arbutin und der folia uvae ursi. Wiener med. Presse XXV. 13, 1884.

dem Arbutin im Körper und behauptet, dass nur bei grossen Dosen eine Hydrochinonwirkung eintreten könne, da stets eine unbestimmt grosse Menge Arbutin als solches in den Harn übergehe.

Die zum Theil sich widersprechenden Ansichten der Autoren über die Bildung des Hydrochinon aus dem Arbutin im Körper findet vielleicht eine Erklärung darin, dass einige Versuchsthiere (Pflanzenfresser) sich dem Gifte gegenüber anders verhalten als Menschen und Fleischfresser.

Das Arbutin ist ein nach der Formel $C_{25}H_{34}O_{14}$ zusammengesetzter, in strahlenförmig gruppirten, seidenglänzenden, bitter schmeckenden Nadeln krystallisirender Körper, der bei 100° C. sein Krystallwasser verliert. Es ist ein wechselndes Gemisch aus zwei Glycosiden, bei deren Spaltung ausser Zucker in einem Falle mehr Hydrochinon und im anderen mehr Methylhydrochinon entsteht.

Das Arbutin besitzt keine reducirenden Eigenschaften wie das aus ihm entstehende Hydrochinon; es ist nicht gährungsfähig und dreht die Ebene des polarisirten Lichtes nach links; der daraus entstehende Zucker dreht sie dagegen nach rechts. Das Hydrochinon ist optisch inaktiv, ein Dekokt der folia uvae ursi seines Arbutingehalts wegen linksdrehend.

In Wasser ist das Arbutin leicht, in Alcohol weniger, in Aether fast garnicht löslich.

Der Schmelzpunkt liegt zwischen 168—169° C.

Das Arbutin findet sich neben Gerbsäure, Gallussäure, Urson, Harz, Gummi und Chlorophyll in den Blättern der Arctostaphylos oder Arbutus uva ursi, dem es auch seinen Namen verdankt, ferner noch in Pyrola umbellata, rotundifolia, chlorantha, elliptica und mehreren anderen Arten.

Diese Mittheilungen entnehme ich Lewins Angaben und einer Zusammenstellung von Vulpius[16]) in Heidelberg.

In Bezug auf den therapeutischen Nutzen der Folia uvae ursi in der am meisten gebräuchlichen Form als Dekokt giebt gleichfalls Lewin an, dass von den Bestandtheilen dieser Blätter wohl nur die Gerbsäure und das Arbutin als die einzig löslichen in Frage kommen dürften.

Will man die von der Menge des Arbutin abhängige Hydrochinonbildung wegen ihres antifermentativen und antiputriden Charakters in den Vordergrund ziehn, so erweist sich bei dem recht geringen Gehalt der Folia uvae ursi an Arbutin ein Dekokt von dem gewöhnlichen Verhältniss von 15,0 — 20,0 auf 180,0 — 200,0 Wasser als entschieden zu wenig wirksam und empfiehlt Verfasser daher concentrirtere Abkochungen, wobei jedoch wegen der unangenehmen Nebenwirkungen des Tanninüberschusses ein Entfernen desselben durch carbo vegetabilis nöthig wäre.

16) Vulpius: Archiv der Pharmacie. XII. Jg. Band 223, Heft 11.

Die gute Wirkung des decoctum foliorum uvae ursi in der bisherigen Form ist also zu einem nicht geringen Theile der adstringirenden Eigenschaft des Tannin zuzuschreiben, wenngleich der Arbutingehalt nach Lewins' Ansicht bestimmt die wichtigere Rolle spielt.

Bei weitem einfacher erscheint daher der Gebrauch des käuflichen Arbutin in Pulvern oder Lösung.

Durch Hydrochinon kann ein decoctum foliorum uvae ursi oder das Arbutin nicht ersetzt werden, da die Abspaltung des Hydrochinon im Körper, vielleicht an der afficirten Stelle selbst, von Wichtigkeit ist.

I. Die Reaktionen des Arbutin.

In Betreff der Art und Weise der Vorbereitung zu den einzelnen Reaktionen verweise ich auf das bereits beim Hydrochinon Gesagte. Auch hier entstammen die beigefügten Zahlen der internationalen Farbenscala Raddes.

1) Fröhdes Reagens verhält sich dem Arbutin genau wie dem Hydrochinon gegenüber. Es giebt nämlich noch bei $^1/_{50}$ milligrm. Violettfärbung 24^e, die bald nachdunkelt und endlich vom Rande her grün wird 9^l.
2) Concentrirte Schwefelsäure und Eisenchlorid in verdünnter Lösung, zu je einem Tropfen auf das

Uhrschälchen gebracht, geben nach starkem Erhitzen bei Anwesenheit von noch $^1/_{50}$ milligrm. Arbutin ein schönes, dunkles Kastanienbraun 1^b.

Die Reaktionen 1 und 2 erwiesen sich bei meinen Versuchen als die deutlichsten und empfindlichsten. Besonders hat die zweite Reaktion einen Werth zur Differentialdiagnose zwischen Hydrochinon und Arbutin.

3) Schwefelsäure concentrirt, allein zu einem Tropfen dem Arbutin hinzugefügt, zeigt beim Erwärmen ein schmutziges Braun 5^e, das bei $^1/_{50}$ milligrm. noch vorhanden ist.

4) Vanadinschwefelsäure I (1 Theil Ammonvanadinat auf 100 Theile Schwefelsäuremonohydrat) zeigt die Reaktion des Hydrochinon beim Erwärmen noch bei $^1/_{50}$ milligrm.

5) Vanadinschwefelsäure II (1 Theil Ammonvanadinat auf 200 Theile Schwefelsäurebihydrat) verhält sich ebenso wie beim Hydrochinon. Bei $^1/_{50}$ milligrm. noch deutliche Reaktion.

6) Phtalschwefelsäure (1,5 grm. Phtalsäure in 10 Cubikcentimetern reiner conc. Schwefelsäure) wird mit Arbutin beim Erwärmen anfangs bräunlich 3^k, dann kalt stehn gelassen, allmählig braunviolett. Wirkt noch bei $^1/_{50}$ milligrm.

Arbutin, kalt mit Phtalschwefelsäure übergossen, wird langsam hellbraun.

7) Salpetersaures Silberoxyd giebt mit einer wässrigen Arbutinlösung eine schwarze Fällung ohne Geruch. Nur bei 1 milligrm. wirkend.

(*NB.* In der Literatur fand ich angegeben, dass Arbutin keine reducirenden Eigenschaften besitze).

8) Eisenchlorid. Erwärme ich das Arbutin mit etwas Wasser und bringe einen bis einige Tropfen verdünnter Eisenchloridlösung hinzu, so entsteht eine stahlblaue Farbe 20^{p}. Das Reagens ist nur bei 1 milligrm. wirksam.

9) Bromdämpfe. Wenn ich mit Wasser schwach befeuchtetes Arbutin unter die Bromglocke bringe, sodann nach kurzem Verweilen daselbst einen Tropfen NH_3 hinzuthue, so entsteht allmählich eine schön grüne Farbe 14^{h}.

Der Unterschied von der ähnlichen Hydrochinonreaktion besteht in dem hier allmähligen, dort plötzlichen Auftreten der Färbung, dem Fehlen der Krystalle und dem hier ebenfalls allmähligen Uebergang in Braun. Die Reaktion ist noch schwach angedeutet bei $^1/_{50}$ milligrm.

10) Chlorwasser mit Arbutin giebt kalt zunächst eine farblose Lösung, die mit NH_3 grün 13^{g} und endlich bräunlich wird.

Bei $^1/_{10}$ milligrm. schon undeutlich.

(*NB.* Ich mache auf die Uebereinstimmung dieser Reaktion mit der gleichen beim Chinin aufmerksam. Ein Unterschied findet sich erstens darin,

dass hier die Reaktion nur nach saurem Ausschütteln möglich ist, zweitens, dass die folgende Reaktion (Nr. 11) beim Chinin versagt).

11) Chlorwasser mit Arbutin erhitzt und folgendem Zusatze eines Tropfens NH_3 oder Ferricyankalium zeigt eine braune 6^t bis braunviolette Färbung. Bei $^1/_{50}$ milligrm. undeutlich.

12) Zucker mit Arbutin verrieben und zusammen mit einem Tropfen concentrirter Schwefelsäure angefeuchtet, wird allmählich röthlich 25^s, sodann blau 21^s und endlich grün 12^t. Kleinere Mengen als $^1/_{10}$ milligrm. zeigen die Reaktion nicht mehr.

Ich benutzte stets von der pharmaceutischen Handelsgesellschaft in St. Petersburg bezogenes Arbutin.

II. Forensisch-chemischer Nachweis des Arbutin.

Die zum Nachweis des Arbutin vorgenommenen Manipulationen stimmen in allen Einzelheiten mit den bereits unter demselben Kapitel beim Hydrochinon beschriebenen überein, wesshalb ich auf selbiges verweise.

Auch hier ging den Experimenten am eigenen oder Thierkörper die Untersuchung des Harns resp. Blutes und Speisebreies mit künstlichem Arbutinzusatz voraus.

a. Nachweis im Harn.

100 Cubikcentimeter mit acid. acet. bis zu deutlich saurer Reaktion versetzten, normalen, filtrirten Harns erhalten 0,05 Arbutin in alkoholischer Lösung, worauf nach vorherigem Schütteln mit Petroläther die Ausschüttelungen mit Benzin, Chloroform, Essigäther und Aether folgen.

Es zeigten nur die Essigätherausschüttelungen in ihren Verdunstungsrückständen deutliche Reaktionen, wesshalb der Versuch wiederholt wurde mit Uebergehung der übrigen Isolirungsflüssigkeiten ausser dem Aether, der trotz der angegebenen geringen Löslichkeit des Arbutin in demselben nächst dem Essigäther die brauchbarsten Reaktionen ergeben hatte.

A. Petrolätherausschüttelungsrückstände.
Keine Reaktionen.

B. Essigätherausschüttelungsrückstände.
Fröhdes Reagens — schön violett.
Chlorwasser kalt und NH_3 — deutliche Reaktion,
Chlorwasser heiss und NH_3 — schwache Reaktion,
Phtal-H_2SO_4 — sehr schöne Reaktion.

C. Aetherausschüttelungsrückstände.

Die Reaktionen mit Fröhdes Reagens und Phtal-H_2SO_4 waren angedeutet.

Ein zweiter Versuch hatte den Zweck nachzuweisen, ob das Chloroform nicht als Ausschüttelungs-

flüssigkeit dem Essigäther vorzuziehen sei oder wenigstens gleichzustellen, wesshalb ich je 100 Cubikcentimetern Harn 0,05 Arbutin hinzuthat und mit Essigäther resp. Chloroform ausschüttelte.

Die Essigätherreaktionen waren die im vorigen Versuche genannten, während bei den Chloroformrückständen nur Fröhdes Reagens eine in Spuren vorhandene violette Färbung zeigte.

Somit erwies sich deutlich der Essigäther als zum Ausschütteln am geeignetsten und wählte ich daher denselben zu den folgenden Untersuchungen.

b. Nachweis im Blut.

Von 4 Portionen frischen Rinderblutes zu je 100 Cubikcentimetern erhält die erste 0,05, die zweite 0,025, die dritte 0.01 Arbutin, während die vierte ohne Zusatz bleibt. Nun säuerte ich mit schwefliger Säure an, behandelte das Blut in beim Hydrochinon genannter Weise, schüttelte die 4 Mengen zuerst mit Petroläther, dann mit Essigäther und erhielt folgende brauchbare Reaktionen bei den Essigätherverdunstungsrückständen:

I. Portion. Fröhdes Reagens — sehr deutlich violett.
$H_2SO_4 + Fe_2Cl_6$ — schöne Reaktion.
Phtal-H_2SO_4 — deutlich.

II. Portion. Fröhdes Reagens — deutlich.
H_2SO_4 u. Fe_2Cl_6 — schön braun.
Phtal-H_2SO_4 — deutlich.

II. Portion. Fröhdes Reagens — kaum wahrnehmbar.
$H_2SO_4 + Fe_2Cl_6$ — deutlich.
Phtal-H_2SO_4 — erkennbar.
V. Portion. Keine Reaktionen.

c. Nachweis im Speisebrei.

Ich stellte mir einen künstlichen Speisebrei wie bei den Hydrochinonuntersuchungen her, reinigte auch hier die Verdunstungsrückstände durch schwefelsäurehaltiges Wasser und schüttelte nochmals mit Essigäther aus.

Von den 4 Portionen, von denen die erste 0,05, die zweite 0,025, die dritte 0,01, die vierte gar kein Arbutin enthielt, geben, während die vierte nicht reagirte, die drei ersten folgende Reaktionen:

I. Portion: Fröhdes Reagens — schwach violett.
$H_2SO_4 + Fe_2Cl_6$ — braun.
II. Portion: Fröhdes Reagens — anfangs nichts, später schön grün.
$H_2SO_4 + Fe_2Cl_6$ — braun.
III. Portion: Fröhdes Reagens — allmählig grün.
$H_2SO_4 + Fe_2Cl_6$ — schwach braun.

d. Nachweis des Arbutin nach der Einnahme resp. Eingabe desselben.

Versuch I.

Ich nahm 0,5 Arbutin in wässriger Lösung ein und lieferte in 9 Stunden 250 Cubikcentimeter hellen Harns.

Die erste Hälfte I wird nun mit schwefliger Säure angesäuert und mit Essigäther geschüttelt ohne vorheriges Kochen.

Die zweite Hälfte II kochte ich vor dem Ausschütteln $^1/_4$ Stunde hindurch mit acid. sulf. conc. im Verhältniss von 1 Säure auf 100 Harn.

I. Fröhdes Reagens — Violettfärbung.

Sonst waren die Reaktionen nicht brauchbar.

Die charakteristische Braunfärbung mit conc. Schwefelsäure und Eisenchlorid war mir damals noch unbekannt.

II. Fröhdes Reagens — schön violett.

Fe_2Cl_6 — grüne Krystalle und Chinongeruch.

Chlorwasser — keine Krystalle, doch mit NH_3 Grünfärbung.

$AgNO_3$ — Fällung und Chinongeruch.

Somit erhielt ich in II die Hydrochinonreaktionen.

Die Verdunstungsrückstände der übrigen Uhrschälchen der Portion II wurden nun mit kochender schwefliger Säure behandelt, nochmals geschüttelt und nun geprüft.

Die Reaktionen waren genau dieselben.

Versuch II.

Dieser sowie auch der nächste Versuch sind mit künstlichem Arbutinzusatz zur Controlle angestellt und daher auch an dieser Stelle zu erwähnen.

Um zu bestimmen, welches Verhältniss von Schwefelsäure zum Harn das zur Darstellung der Hydro-

hinonreaktionen aus dem Arbutinharne günstigste sei, urden zu 4 Portionen von je 100 Cubikcentimetern arn mit einem Gehalt von 0,05 Arbutin, 1 resp. 2, 3 nd 4 Cubikcentimeter concent. Schwefelsäure zugeossen, alle 4 Mengen $^1/_4$ Stunde hindurch gekocht nd mit Essigäther ausgeschüttelt.

ortion I.

Fröhdes Reagens — schön violett.

Chlorwasser — sowohl Krystalle von grünem Hydrochinon als auch mit NH_3 Grünfärbung.

Fe_2Cl_6 — Chinongeruch.

$AgNO_3$ — Fällung und Chinongeruch.

Bromdämpfe — schöne Krystalle und mit NH_3 Grünfärbung.

Portion II.

Fröhdes Reagens — sehr schöne Violettfärbung.

Chlorwasser und NH_3 — grüne Krystalle resp. Grünfärbung.

Fe_2Cl_6 — deutlicher Chinongeruch.

$AgNO_3$ — starke Fällung und Chinongeruch.

Bromdämpfe und NH_3 — Krystalle und schöne Grünfärbung,

Portion III und IV.

Die unter I und II genannten Hydrochinonreaktionen waren auch hier, nur noch intensiver, und bei IV am deutlichsten ausgesprochen, so dass nach den vorläufigen Untersuchungen sich das

Verhältniss von 4 Schwefelsäure auf 100 Arbutin harn für die Hydrochinonabspaltung als das günstigste erweisen dürfte.

Versuch III.

100 Cubikcentimetern normalen Harns setzte ich 0,05 Arbutin hinzu, säuerte mit schwefliger Säure an schüttelte aus und theilte den Verdunstungsrückstand in 2 gleiche Theile.

Die I. Hälfte prüfte ich gleich.

Die II. Portion wurde in kochender Schwefelsäure (4 procentig) gelöst, nochmals geschüttelt und verdunsten gelassen.

I. Fröhdes Reagens — Violettfärbung.
H_2SO_4 und Fe_2Cl_6 — deutliche Braunfärbung.
Zucker und H_2SO_4 — gute Reaktion.
Fe_2Cl_6 und Wasser
Bromdämpfe und NH_3 } nichts.

II. Fröhdes Reagens — Violettfärbung.
$AgNO_3$ — schwache Fällung.
Fe_2Cl_6 — sehr schwacher Chinongeruch.
Bromdämpfe — keine Krystalle, jedoch mit NH_3 Grünfärbung.

Versuch IV.

Ich nahm abermals 0,5 Arbutin, kochte den in 9 Stunden gelassenen Harn $^1/_4$ Stunde lang mit 4:100 Schwefelsäure, schüttelte aus und liess den Essigäther auf Uhrschälchen verdunsten. Es wurden wie zu er-

varten, hier deutliche Hydrochinonreaktionen erlangt.

Fröhdes Reagens — schön violett.

Bromdämpfe — sowohl Krystalle als auch mit NH_3 Grünfärbung.

Fe_2Cl_6 — Chinongeruch.

$AgNO_3$ — Fällung und Chinongeruch.

Gleichzeitig behandelte ich 100 Cubikcentimeter Harn mit künstlichem Arbutinzusatz von 0,05 ebenso, um zu erfahren, ob die Reaktionen in beiden Harnmengen von gleicher Deutlichkeit seien, was sich als wohl eintreffend erwies.

Versuch V.

Dieses Mal nahm ich 0,8 Arbutin und schüttelte die gesammte in 12 Stunden gelassene Harnmenge nach Ansäuerung mit schwefliger Säure mit Essigäther aus.

Die Verdunstungsrückstände theilte ich in 3 Drittel, von denen das erste I gleich geprüft wird.

Das Drittel II wurde mit kochender schwefliger Säure aufgenommen und nochmals ausgeschüttelt.

Mit III verfuhr ich ebenso, nur trat hier an Stelle der schwefligen Säure kochende verdünnte Schwefelsäure.

I. Fröhdes Reagens — schwach Violettfärbung.
H_2SO_4 und Fe_2Cl_6 — schöne Braunfärbung.

II. Fröhdes Reagens — schwache Violettfärbung.
H_2SO_4 und Fe_2Cl_6 — schöne Braunfärbung.

Die übrigen Arbutin- und Hydrochinonreaktionen versagten.

III. Fröhdes Reagens — deutlich Violett.
H_2SO_4 und Fe_2Cl_6 — schwach braun.
$AgNO_3$ — Fällung — sonst keine Reaktionen.

Versuch VI.

Der beim Versuche XIII näher bezeichnete Kater lieferte mir vor seinem Tode 95 Cubikcentimeter hellen Harns, der sich an der Luft sehr bald tief dunkel färbte.

Ich schüttelte den Harn in gewöhnlicher Weise aus, nachdem er mit conc. Schwefelsäure 4 : 100 $^1/_4$ Stunde gekocht hatte.

Es ergaben sich folgende Hydrochinonreaktionen:
Fröhdes Reagens — sehr schön violett.
Bromdämpfe — keine Krystalle, doch mit NH_3 schöne Grünfärbung.
Fe_2Cl_6 — Chinongeruch.
$AgNO_3$ — Fällung und Chinongeruch.

Versuch VII.

Ich nahm 1,0 Arbutin ein, kochte den in 12 Stunden danach gelassenen Harn mit 4 : 100 acid. sulf. conc., wobei er fast schwarz wurde, schüttelte ihn aus und prüfte.

Ich fand folgende Hydrochinoneigenschaften.
Fröhdes Reagens — sehr schön violett.

Bromdämpfe — keine Krystalle. Auf Zusatz von NH_3 prachtvolle Grünfärbung.

Fe_2Cl_6 — Chinongeruch.

$AgNO_3$ — Fällung und Chinongeruch.

Versuch VIII.

Nach Einnahme von 1,0 Arbutin schüttelte ich den in 10 Stunden gelieferten Harn nach Ansäuern mit schwefliger Säure aus, theilte sodann den Verdunstungsrückstand in 3 Theile, von denen ich I sofort untersuchte.

I. Fröhdes Reagens — deutlich violett.

$H_2SO_4 + Fe_2Cl_6$ — deutliche Braunfärbung.

Chlorwasser heiss und NH_3 — schwache Reaktion.

Fe_2Cl_6 und Wasser
Bromdämpfe und NH_3 } nichts.

Es ergaben sich also Arbutinreaktionen.

Die Portion II wird nun mit schwefliger Säure gekocht, nochmals geschüttelt und nun geprüft.

II. Fröhdes Reagens — schön violett.

$H_2SO_4 + Fe_2Cl_6$ — schön dunkelbraun.

Chlorwasser heiss und NH_3 — schwache Reaktion.

Fe_2Cl_6 und Wasser
Bromdämpfe und NH_3 } nichts.

Auch hier finden sich also Arbutinreaktionen.

Die Portion III wird mit Schwefelsäure 4:100 gekocht und zum zweiten Male geschüttelt.

III. Fröhdes Reagens — schwach violett.

$H_2SO_4 + Fe_2Cl_6$ — undeutl., sonst keine Reaktionen.

Hier waren somit die Arbutinreaktionen undeutlich, die des Hydrochinon gar nicht vorhanden.

Versuch IX.

Ein Kaninchen 1707 gr. schwer, erhält durch die Schlundsonde 1,0 Arbutin, ohne besondere Erscheinungen nach der Eingabe aufzuweisen. Den in 48 Stunden erhaltenen dunklen Harn untersuchte ich im Einzelnen genau in der beim Versuche VIII angeführten Weise in 3 Portionen:

I. Fröhdes Reagens — sehr schön violett.
H_2SO_4 und Fe_2Cl_6 — gute Reaktion.
Chlorwasser heiss und NH_3 — bräunlich, sonst keine Reaktionen.

II. Fröhdes Reagens — anfangs spurenweise violett, später schön grün.
$H_2SO_4 + Fe_2Cl_6$ — gute Reaktion, sonst nichts.

III. Fröhdes Reagens — anfangs spurenweise violett, später schön grün.
$H_2SO_4 + Fe_2Cl_6$ — nur sehr schwach bräunlich, sonst nichts.

Das Ergebniss dieser Untersuchung stimmt demgemäss mit dem der vorigen überein.

Versuch X.

Ein 2900 grm. schwerer Kater liess nach Eingabe von 0,5 Arbutin in 24 Stunden 60 Cubikcentimeter anfangs hellen, bald jedoch nachdunkelnden Harns, den ich wie bei den beiden letzten Versuchen behandelte.

I. Fröhdes Reagens — Violettfärbung.
$H_2SO_4 + Fe_2Cl_6$ — vorhanden.
$AgNO_3$ — Fällung, sonst nichts.

II. Fröhdes Reagens — anfangs kaum wahrnehmbar violett, später schön grün.
$H_2SO_4 + Fe_2Cl_6$ — deutliche Braunfärbung.

III. Fröhdes Reagens — anfangs nichts, später grün.
$Fe_2Cl_6 + H_2SO_4$ — Reaktion angedeutet.

Auch dieser Harn verhielt sich analog dem der Versuche VIII und IX.

30 grm. faeces des Untersuchungsthieres werden geprüft, wobei ich in Bezug auf die Vorbereitung auf das darüber beim gleichen Hydrochinonversuche IX Gesagte hinweise.

Es liess sich kein Arbutin finden. Auch die Hydrochinonreaktionen versagten.

Versuch XI.

Ein Cystitispatient nahm 1,0 Arbutin und untersuchte ich in bisheriger Weise seinen in 24 Stunden gelassenen Harn.

I. Fröhdes Reagens — sehr schön violett.
$H_2SO_4 + Fe_2Cl_6$ — sehr schön dunkelbraun.
Chlorwasser heiss und NH_3 — bräunlich.
Sonst nichts.

II. Fröhdes Reagens — violett.
$H_2SO_4 + Fe_2Cl_6$ — gute Reaktion.
Sonst nichts.

III. Fröhdes Reagens — sehr schön violett.

$Fe_2Cl_6 + H_2SO_4$ — schwach braun.

Chlorwasser heiss und NH_3 — bräunlich.

Fe_2Cl_6 + Wasser — sehr undeutlicher Chinongeruch.

Versuch XII.

Um die Dauer der Ausscheidung aus dem Körper zu bestimmen, prüfte ich den nach Einnahme von 1,0 Arbutin in Zwischenräumen von je 3 Stunden gelieferten Harn (Summa 675 Cubikcent.) und fand, dass in der fünften Portion (nach 15 Stunden) noch schwache Reaktionen sich zeigten, welche bei der sechsten schon ausblieben.

Somit scheint die Ausscheidung in 15 Stunden beendet zu sein.

e. Versuch das Arbutin in den einzelnen Organen eines vergifteten Thieres nachzuweisen.

Versuch XIII.

Ein 2500 grm. schwerer Kater erhielt 1,0 Arbutin durch die Schlundsonde und stirbt, nachdem er 10 Stunden fast stets in Krämpfen gelegen.

Vor dem Tode lieferte er mir die im Versuche VI behandelten 95 Cubikcentimeter Harn.

Die Sektion ergab ausser einigen Ekchymosen an den serösen Häuten nichts Auffälliges.

Die Behandlung der Organe bis zur Ausschüttelung setze ich als von Hydrochinon her bekannt voraus.

Die Verdunstungsrückstände theilte ich stets in 3 Theile, von denen ich den ersten (I) sogleich prüfte, den zweiten (II) in kochender schwefliger Säure und den dritten (III) in kochender verdünnter Schwefelsäure löste, nochmals schüttelte und nun die Reaktionen anstellte.

Ich will hier nur die eingetroffenen Reaktionen nennen mit dem Hinzufügen, dass ich stets in allen 3 Portionen sowohl die charakteristischsten Arbutin-, wie auch Hydrochinonreagentien anwandte.

Magen.

I. Fröhdes Reagens — R. spurenweise, später schön grün.
$H_2SO_4 + Fe_2Cl_6$ — braun.
II. Wie bei I.
III. Wie bei I.

Dünndarm.

I und II. Fröhdes Reagens — deutlich violett.
$H_2SO_4 + Fe_2Cl_6$ — schön dunkelbraun.
III. Fröhdes Reagens — deutlich violett.
$H_2SO_4 + Fe_2Cl_6$ — schwächer als bei I u. II.

Dickdarm.

I und II. Fröhdes Reagens — deutlich violett.
$H_2SO_4 + Fe_2Cl_6$ — braun.
III. Fröhdes Reagens — deutlich violett.
$H_2SO_4 + Fe_2Cl_6$ — braun, doch schwächer als bei I und II.

Leber.

I, II u. III. Fröhdes Reagens — sehr schön violett.
$H_2SO_4 + Fe_2Cl_6$ — schwach braun.

Milz und Muskel

zeigten sehr undeutliche, daher nicht zu benutzende Reaktionen.

Herz und Blut.

I, II u. III. Fröhdes Reagens — R. spurenweise; später grün.
$H_2SO_4 + Fe_2Cl_6$ — braun.

Nieren.

I. Fröhdes Reagens — sehr schön violett.
$H_2SO_4 + Fe_2Cl_6$ — schöne Reaktion.
II u. III. Fröhdes Reagens — nur spät grün.
$H_2SO_4 + Fe_2Cl_6$ = braun.

Blase.

I. Fröhdes Reagens — spurenweise Violettfärbung.
$H_2SO_4 + Fe_2Cl_6$ — braun.
II u. III. Fröhdes Reagens — anfangs nichts, später grün.
$H_2SO_4 + Fe_2Cl_6$ — braun.

Gehirn und Lungen

ergaben in allen 3 Portionen nur eine spät eintretende Grünfärbung mit Fröhdes Reagens und schwache Braunfärbung mit $H_2SO_4 + Fe_2Cl_6$.

f. Nachweis des Arbutin im decoctum fol. uvae ursi.

Zu dem Behufe stellte ich mir 2 Dekokte von (I) 5,0 fol. uvae ursi auf 100 Wasser, resp. (II) 10,0 auf 100 Wasser her, schüttelte mit Petrol- und Essigäther und wies in den Verdunstungsrückständen des letzteren das Arbutin nach.

Vor dem Schütteln war natürlich mit schwefliger Säure angesäuert worden.

I. Fröhdes Reagens — schön violett.

$H_2SO_4 + Fe_2Cl_6$ — dunkelbraun.

Chlorwasser heiss und NH_3 — braun.

Fe_2Cl_6 + Wasser — dunkelblaugrün (Tannin?)

II. Dieselben Reaktionen.

Resumé.

Auch hier erlaubt die Dragendorff'sche Methode eine Sonderung des Arbutin aus dem Untersuchungsobjekt, welche am besten durch Essigäther geschieht.

Schüttelte ich nach künstlichem Zusatz oder nach Einnahme resp. Eingabe das Arbutin aus, so zeigten sich mir stets die Arbutinreaktionen allein. Kochte ich hingegen die zu prüfende Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure (4-procentig), so entstand, wie zu erwarten, Hydrochinon, das ich mit den ihm zukommenden Reaktionen leicht nachweisen konnte.

Ein Lösen des Verdunstungsrückstandes oder auch Kochen desselben mit verdünnter Schwefelsäure führte nicht mehr oder in nur sehr zweifelhafter Weise (cfr. Versuch III und XI) zu dem vorigen Resultate.

Schweflige Säure ist dem Arbutin gegenüber indifferent in Bezug auf Deutlichkeit der Reaktionen.

Als sehr empfindliches und zugleich eine Differentialdiagnose zwischen Arbutin und Hydrochinon erlaubendes Reagens will ich $H_2SO_4 + Fe_2Cl_6$ empfehlen.

Die Ausscheidung des Arbutin erfolgt in ca. 15 Stunden und nur durch den Harn, da der Koth nicht die geringste Andeutung einer Reaktion zeigte.

Bei Vergiftungen dürfte sich das Arbutin fast in allen Organen nachweisen lassen.

Auch ein decoctum folior. uvae ursi giebt deutlich eintretende, charakteristische, dunkle Braunfärbung mit $H_2SO_4+Fe_2Cl_6$.

Katzen sind dem Gift gegenüber weniger widerstandsfähig als Kaninchen.

Thesen.

I. Nach der Einnahme von Hychrochinon lässt sich dasselbe in freiem Zustande im Harn nicht nachweisen, wohl aber künstlich herstellen.

II. Das Arbutin findet sich als solches im Harn wieder.

III. Der Hausarzt sollte Sorge tragen, dass Schulkinder ihre Arbeiten womöglich nur bei Tageslicht vornehmen.

IV. Das gesetzliche Honorar für Aerzte ist nicht mehr zeitgemäss.

V. Der erste therapeutische Eingriff bei einem ulcus molle muss eine energische Cauterisation mit dem Lapisstifte sein.

VI. Acne vulgaris vergeht in kurzer Zeit bei mehrmaligem täglichem Abreiben der betreffenden Stellen mit einem nassen Tuche.

VII. Die Tanninwirkung eines Dekokts der folia uvae ursi ist nicht zu unterschätzen.